

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001152398 A

(43) Date of publication of application: 05.06.2001

(51) Int. Cl. C25D 21/14

C25D 7/12, C25D 21/12, G01N 27/48, G01N 33/00, H01L 21/288,
H01L 21/3205, H05K 3/18

(21) Application number: 2000237548

(22) Date of filing: 04.08.2000

(30) Priority: 05.08.1999 JP 11222610
14.09.1999 JP 11260729

(71) Applicant: FUJITSU LTD

(72) Inventor: KITADA HIDEKI
KAMIYOSHI GOJI
SHIMIZU NORIYOSHI

(54) **ELECTROPLATING METHOD, PLATING SOLUTION EVALUATING METHOD, PLATING DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

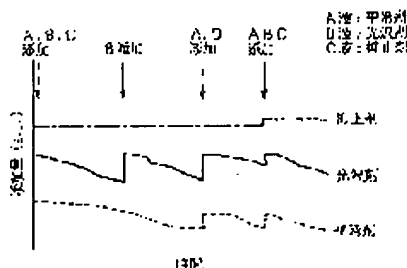
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroplating method with which a plating film of sufficient quality is stably obtained over a long period without replacing a plating solution, a method for measuring the concentrations of additive components in the solution without using a troublesome technique to evaluate the solution and a plating device by which the solution in the operated plating device is evaluated.

SOLUTION: The concentrations of the brightener, smoothing agent and inhibitor contained in the plating solution as the additives are respectively measured during electroplating, and the respective components are replenished, as required, to keep the concentrations of the respective components in a specified

range to conduct electroplating. The concentrations of the additives in the solution are calculated by using a current-potential curve of the solution containing the additives to evaluate the solution. Meanwhile, a CV electrode to obtain the curve is arranged in the plating solution in the plating device to measure the concentrations of the additives in the solution in the device.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

図 3



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-152398
(P2001-152398A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード*(参考)
C 2 5 D 21/14		C 2 5 D 21/14	B
7/12		7/12	
21/12		21/12	C
G 0 1 N 27/48		G 0 1 N 27/48	Z
33/00		33/00	B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-237548(P2000-237548)

(22) 出願日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(31) 優先権主張番号 特願平11-222610

(32) 優先日 平成11年8月5日(1999.8.5)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-260729

(32) 優先日 平成11年9月14日(1999.9.14)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000003223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 北田 秀樹

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 神吉 剛司

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

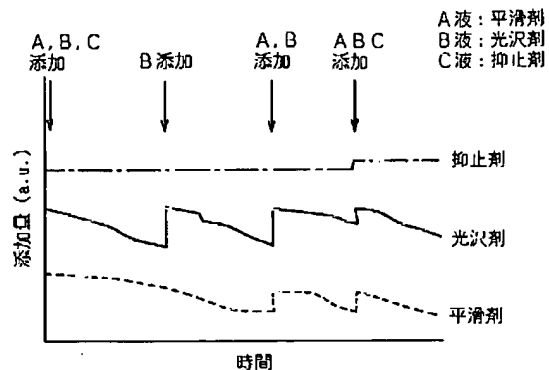
(54) 【発明の名称】 電気めっき方法、めっき液評価方法、めっき装置、半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 めっき液を交換することなく、長期間にわたって、安定して、十分な品質のめっき膜を得る電気めっき方法、煩雑な手法を用いることなく、めっき液中に存在する添加剤成分の濃度を測定し、評価できる方法、稼働中のめっき装置内に存在するめっき液を評価できるめっき装置を提供する。

【解決手段】 電気めっきの間に、めっき液中に添加剤として含まれる光沢剤、平滑剤、抑止剤の各成分濃度をそれぞれ測定し、必要によりそれぞれの成分を補充して各成分の濃度をそれぞれ所定の範囲に保持しながら電気めっきを行う電気めっき方法、添加剤を含むめっき液の電流-電位曲線を用いてめっき液中に含まれる添加剤の濃度を算出するめっき液評価方法およびめっき液の電流-電位曲線を得るためのC V電極をめっき装置内に存在するめっき液中に配置し、めっき装置内に存在するめっき液中の添加剤の濃度を測定可能なめっき装置。

図 3



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気めっきを行う途中に、めっき液中に含まれる光沢剤、平滑剤、抑止剤の3種の薬剤の各々の濃度を測定し、該光沢剤、該平滑剤、該抑止剤のうちいずれかが基準値を下回る濃度に達した際、当該基準値を下回った薬剤に対してめっき液中に成分を補充すると同時に他の薬剤に対しては成分の補充を行わない工程を含む電気めっき方法。

【請求項2】 めっき液が銅の電気めっき液である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 添加剤を含むめっき液の電流-電位曲線を用いてめっき液中に含まれる添加剤の濃度を算出することを含む、めっき液評価方法。

【請求項4】 添加剤を含むめっき液において、作用電極における電流値が特定の添加剤の濃度の変動によって変化するが、他の添加剤の濃度の変動によっては変化しない所定の電位に対する電流値を測定し、前記特定の添加剤を含むめっき液の電流-電位曲線を用いてこの電流値からめっき液中に存在する前記特定の添加剤の濃度を算出することを含む、請求項3記載のめっき液評価方法。

【請求項5】 めっき液中の作用電極と参照電極との間の電位をあらかじめ設定した電位から正もしくは負の方向に制御された速度で走査して、所定の電位を通過する時点での電流値を測定し、めっき液中の添加剤濃度を算出する、請求項4記載のめっき液評価方法。

【請求項6】 作用電極における所定の電位を含む電位領域を正方向および負方向に周期的に電位を走査し、その全電荷量を測定し、めっき液中の添加剤濃度を算出する、請求項4または5に記載のめっき液評価方法。

【請求項7】 めっき装置において、めっき液の電流-電位曲線を得るためのCV電極をめっき装置内に存在するめっき液中に配置し、これによりめっき装置内に存在するめっき液中の添加剤の濃度を測定可能にしたことを特徴とするめっき装置。

【請求項8】 めっき装置のめっき液溜槽またはめっき液供給ラインからバイパスするめっき液循環ラインが設けられ、CV電極がこの循環ラインに存在するめっき液中に配置されている、請求項7記載のめっき装置。

【請求項9】 請求項1または2に記載した電気めっき方法により電気めっきを行うことを含む半導体装置の製造方法。

【請求項10】 請求項3～6のいずれかに記載しためっき液評価方法によりめっき液の評価を行うことを含む半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気めっき方法に関する。本発明は、特に、半導体装置の製造のための電気銅めっき、例えば、プリント基板配線、LSI配線等

を行うための電気めっき方法に関する。本発明は、また、めっき液の評価方法に関する。特に、本発明は、高集積化したLSI配線の作製、特に高信頼性でかつ微細なCu配線の製造に有利に利用することのできるめっき液の評価方法に関する。

【0002】

【従来の技術】低抵抗で高いエレクトロマイグレーション(EM)耐性を有するCu配線は、高集積化され、微細化されたLSI配線材料として用いられている。微細加工の難しいCu配線を作製する有効な手法の1つとして、あらかじめビアホールや細溝を形成した下地に電解めっきを施すことにより、それらのビアホールや細溝内にめっき膜を埋め込む方法がある。

【0003】電気めっきにおいては、一般に、添加剤が用いられる。添加剤をめっき液中に添加することにより、添加剤が陰極表面に吸着して結晶の成長を抑制もしくは促進し、これによってめっき膜の物性が向上し、かつ、その光沢や平坦性が改善される。しかるに、添加剤を用いない電気めっきでは結晶は肥大化して非常に表面の荒い脆い膜となり、光沢も得られない。

【0004】従来の電気銅めっきにおいては、光沢剤(ブライタナー)、平滑剤(レベラー)および抑止剤(キャリアー)の各成分からなる添加剤が用いられている。これらの添加剤成分は、各成分をそれぞれ所定の濃度で含む1液組成物として、またはそれらの成分を2つに分けてそれぞれ所定の濃度で含む2液組成物として、めっき液中に添加されている。そして、めっき過程において、銅めっき膜の品質を目視判定し、経験則に従ってかかる添加剤組成物を所定のタイミングでめっき液に追加し、めっき膜品質を保持していたのである。

【0005】しかしながら、近年の半導体装置におけるプリント配線やLSI配線は、用いられるチップサイズの縮小に伴い、より微細化する傾向にある。かかる微細構造体への電気めっきでは、めっき膜の細溝への埋め込み特性を向上させることが極めて重要となるのであるが、上記した如き従来のめっき方法では、めっきの全期間にわたって十分なめっき品質のめっき膜を得ることは困難であるという問題があった。

【0006】また、上記したように電解めっきに用いるめっき液には、通常添加剤が添加される。添加剤としては、その電気化学的性質を利用することによって、析出する膜の結晶粒を微細化して光沢面を与えるブライタナーや析出の均一性を向上させるキャリアー、局所的に電界集中した領域に選択的に吸着して成長を抑制するレベラーなど、幾つかの機能を有するものがある。なお、この明細書では、キャリアーやレベラーの如き成長を抑制する効果を有する添加剤を総称してサプレッサーと呼ぶこととする。最終的なめっき膜の埋め込み性や膜質、均一性などの所望の特性を得るためには、これらの添加剤を幾つか組み合わせて用いる場合が多い。しかし、添加

剤は電解時におよび経時的に分解、劣化し、この分解、劣化速度も添加剤の種類によって大きく異なるため、めっき液中のそれぞれの添加剤の濃度を分析し、不足した添加剤を補充して一定の濃度に維持する必要がある。めっき液中の添加剤濃度を分析する方法としては、CVS (cyclic voltammetric stripping) 法やHPLC (高速液状クロマトグラフ) 法がある。CVS法によって、サプレッサーやブライトナーなどの個別の添加剤濃度を分析する方法は、これまでも幾つか提案されている。例えば、ブライトナー濃度を測定するための高濃度PEG法やLAT法、MLAT法、またサプレッサー成分を定量するための希釈滴定法などがある。しかし、ある種のめっき液に用いられる添加剤には、サプレッサー成分とブライトナー成分の両者が含まれる場合や、サプレッサー成分またはブライトナー成分のみが含まれる場合など様々である。CVS法では、それぞれの添加剤の機能から成分分析するため、例えば、添加剤A中のサプレッサー機能を有する成分Xと、添加剤B中の別のサプレッサー成分Yとを識別することは困難であり、このような場合の添加剤AとBの濃度を区別して定量分析することはできない。そのため、経時的に分解、劣化する添加剤濃度を正確に把握できず、そのためめっきされた膜の埋め込み性や膜質、均一性を安定に保つことが困難であるという問題があった。

【0007】しかるに、めっき液中の添加剤濃度を管理するためには、めっき装置からのめっき液サンプリング、添加剤濃度の測定、次いで不足する添加剤の補充添加という工程が必要であり、稼働中のめっき液の添加剤濃度を管理するためにはかなりの労力を要することとなる。添加剤を構成する有機化合物によっては、減少率が著しく高いものが存在し、稼働めっき液中の添加剤濃度を一定に保つためには毎日、濃度測定と添加とを繰り返すことになる。さらに、上記測定方法では滴定法が基本となっているため、測定に多くの時間を要し、製品のスループットが低下するという問題がある。従って、スループットの向上のため、量産機レベルではこれまでに添加剤の自動供給システムが存在しているが、そのシステムではあらかじめ求められた積算電流量や経過時間から算出された添加剤減少アルゴリズムにより添加濃度を決定するため、不意の減少速度の変化には対応できず、稼働液めっき中の添加剤濃度を一定に保てないという問題が生じていた。また、前述したように、添加剤濃度の測定においては、有機化合物成分の種類によって測定手法が異なる。従って、例えば、ブライトナーやサプレッサーの量の測定をする場合、2種類の測定手法が必要となるという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従って、めっき液を交換することなく、長期間にわたって、安定して、十分な品質のめっき膜を得ることのできる電気め

き方法を提供することを目的とする。本発明は、また、従来の煩雑な測定手法を用いることなく、めっき液中に存在する所望の添加剤成分の濃度を測定し、評価することのできる方法を提供することを目的とする。

【0009】本発明は、また、稼働中のめっき装置内に存在するめっき液を評価することのできるめっき装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、すなわち、電気めっきを行う途中に、めっき液中に光沢剤、平滑剤、抑止剤の3種の薬剤の各々の濃度を測定し、該光沢剤、該平滑剤、該抑止剤のうちいずれかが基準値を下回る濃度に達した際、当該基準値を下回った薬剤に対してめっき液中に成分を補充すると同時に他の薬剤に対しては成分の補充を行わない工程を含む電気めっき方法を提供する。

【0011】本発明は、また、添加剤を含むめっき液の電流-電位曲線を用いてめっき液中に含まれる添加剤の濃度を算出することを含む、めっき液評価方法を提供する。本発明は、また、めっき装置において、めっき液の電流-電位曲線を得るためのCV電極をめっき装置内に存在するめっき液中に配置し、これによりめっき装置内に存在するめっき液中の添加剤の濃度を測定可能にしたことを特徴とするめっき装置を提供する。

【0012】本発明は、さらに、上記した如き本発明の電気めっき方法により電気めっきを行うことを含む半導体装置の製造方法を提供する。本発明は、また、上記した如き本発明のめっき液評価方法によりめっき液の評価を行うことを含む半導体装置の製造方法を提供する。本発明は、さらに、上記した如き本発明の半導体装置の製造方法により得られる半導体装置を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】先ず、本発明の電気めっき方法の好ましい実施例について、説明する。本発明に用いる添加剤における各成分の主要な作用は、光沢剤は得られる銅めっき膜における結晶粒径を微細化し、平滑剤は膜表面を平坦化し、抑止剤は銅結晶の均一電着性を向上させることである。

【0014】光沢剤としては、例えば、チオ尿素、アクリルチオ尿素、メルカプトアルキルスルホン酸、ジスルフィド、チオカルボン酸アミド、チオカルバメート等の硫黄含有有機化合物を用いることができる。かかる硫黄含有有機化合物は、硫黄が銅に対して高い親和力を持っているため、容易に陰極表面に吸着し、銅の結晶化を妨害する。そのため、陰極表面には微小な銅の結晶核が形成されるので、光沢が増すこととなる。

【0015】平滑剤としては、平滑作用を有するアミン系有機化合物、例えば、アミン、アミド基を含む界面活性剤化合物を用いることができる。平滑剤は、電解作用の集中する凸部に優先して吸着してその領域での分極

を著しく増大させるためにその領域での銅の析出を阻害し、それにより凹部での銅の析出を実質的に促し、膜の平滑性を向上させる働きを持つものである。

【0016】抑止剤としては、分子量が1000～5000程度のポリエチレングリコール等の親和力が大きい化合物を用いることができる。抑止剤は、陰極面に吸着して分極を大きくすることで、銅結晶の均一電着性を向上させる働きを持つものである。ポリエチレングリコールの場合、分子量が1000未満では、抑止効果（キャリアー効果）が微細溝にまで及んでしまい、埋め込み不良を起こすことがある。一方、分子量が5000を超えると、パーティクルまたはフィルターの目詰まりを生じることがある。

【0017】しかるに、本発明者の検討によれば、これらの3成分の、電気めっきの間における、減少要因や減少量は各成分によって異なることが見出された。図1にCVS法で測定した銅の電解めっき液中における光沢剤、抑止剤、平滑剤の減少過程を示す。図から、光沢剤は、めっき浴の攪拌の間および電解めっきの間のいずれにおいても減少することがわかる。抑止剤は、攪拌の間および電解めっきの間ともほとんど減少しない。また、平滑剤は、電解めっきの間にのみ減少する。光沢剤および平滑剤の電解めっきの間における減少は、銅の結晶成長に寄与する過程においてめっき膜中への取り込みおよび被めっき物による持ち出しや分子の分解により作用しなくなったことに起因するものと考えられる。

【0018】しかしながら、前述した如く、従来においては、これらの添加物成分を1液組成物または2液組成物として、めっき液に添加していた。ここで、例えば、1液中に光沢剤、抑止剤および平滑剤の3成分を所定の混合比率で調合し、供給する手段をとるとする。このとき、減少率の高い成分に供給量を合わせるとすれば、他の2成分の含有量は常に増加することになる。また、減少率の低い成分に供給量を合わせれば、減少率の高い成分は枯渇する。

【0019】図2は、光沢剤および抑止剤をA液として、平滑剤をB液として、A、Bの2液に添加剤を振り分けて2液組成物として用いた場合の、めっき液中における各成分の含有量の履歴である。このとき、A液はその添加量をめっき液中に含まれる光沢剤の減少量に合わせて添加されている。稼働中のめっき液に含まれる添加剤は、光沢剤および平滑剤については液中の含有量が十分に制御されているが、抑止剤についてはその減少量が光沢剤の減少量に比べ少ないため、A液の添加とともにその含有量が増加していく。

【0020】めっき成膜をLSI等の極微小領域に用いる場合、膜質や膜の付き回り性の信頼性が重要である。前述した如く稼働液中の添加剤の含有量の変動は、めっき膜の物性や細溝への埋め込み特性に大きな影響を及ぼす。添加剤の混合比率が稼働中に変動することは、得ら

れるめっき膜の信頼性を損なう恐れがある。さらに、不必要な添加剤の供給はめっき液の純度を低下させるため、添加剤の添加量は機能する最小限の量であるのが望ましい。また、不必要な添加成分を供給することは、めっき液自体の寿命やめっき装置の活性炭フィルターの寿命をも低下させるという問題を生じる。

【0021】そこで、本発明では、添加剤を構成する光沢剤、平滑剤および抑止剤の3成分をそれぞれに分離して3液とし、各成分の減少量に応じて、それぞれの液を所望の添加量で供給する方法を採用するものである。すなわち、本発明においては、稼働中のめっき液における各添加剤成分の濃度を、本発明の分極曲線を用いた手法によりそれぞれ独立に測定し、必要により所定の成分を所定の量で補充添加することにより、めっき液中に含まれる各成分の濃度を管理するのである。例えば、図3に示すように、平滑剤、光沢剤および抑止剤の液をそれぞれA、BおよびC液とし、これらを各成分の濃度を本発明の手法により測定しながら、所定の濃度になったときに稼働中のめっき液中に補充添加すれば、各成分ともほぼ所定の濃度範囲内に保持しながらめっき処理を継続することができる。

【0022】なお、このとき、各添加剤成分の補充添加は、その濃度が規定濃度よりも20%低下した時に行われるのが好ましい。これは、この程度の濃度低下までは埋め込み不良等の問題を生じることがなく、またこの程度の濃度低下で補充添加を行うようにすれば補充添加の頻度もそれ程大きくならないからである。このように、光沢剤、平滑剤および抑止剤の3成分を3液に分離して供給すれば、これらの3成分が常に所定の添加比率に制御された稼働液によりめっき成膜を行うことができる。そして、その結果、必要な添加成分だけをその都度補充添加することができるため、不必要な添加成分の添加を避けることができる。そして、これによって、めっき浴中の不純物濃度が低レベルで維持されることになり、細溝の埋め込み特性においては長期間にわたり信頼性を維持することが可能とある。

【0023】次に、本発明のめっき液評価方法の好ましい態様につき、説明する。図4は、Cuめっき膜の作製のための電解めっき液として一般に用いられていEnthone-OMI社製のCUBATH-Mの電気化学特性を表す分極曲線図である。作用電極として成膜する材料と同じ材質であるCuからなる電極を用いた場合に、この特性が顕著に表れる。例えば、CUBATH-Mに対してPtおよびCuからなる電極を作用電極として用いたときの分極曲線はそれぞれ図5の如くなり、Cuの場合の方が顕著な特性を示す曲線となる。

【0024】このCUBATH-Mには、2種類の添加剤成分であるMDおよびMLOが含まれている。このうちMDはブライナー成分とサブレッサー（キャリアー）成分からなり、MLOはサブレッサー（レベラー）

成分からなる。ここで、添加剤の濃度を様々に変更しためっき液を用いて分極曲線の測定を重ねたところ、CUBATH-Mには、図6に示すように、ある程度のMD濃度であれば、MD濃度に依らずMLO濃度によってのみ電流値が変化するという特異な電位 (-50 mV vs Ag-AgCl) が存在することが確認された。すなわち、MD中のサブレッサー成分とMLO中のサブレッサー成分を区別して測定できることに成功したのである。この特異点に基づき、この電位での電流値とMLO濃度との間の関係式を作製しておけば、図7に示すように、未知濃度の添加剤を含むめっき液の分極曲線を測定し、この電位での電流値を当てはめることにより、添加剤濃度を算出することができる。

【0025】さらに、この測定に信頼性を持たせるため、図8に示すように、電位 -50 mV vs Ag-AgCl の周辺域で電位の走査を行ってみたところ、その違いが顕著に現れ、MLO濃度測定が容易に行えることが確認された。また、この分極曲線を測定する際に、作用電極として回転電極を用いれば、図9に示すように、拡散層が減少されて電流値が増加するので、この添加剤濃度の違いが顕著に現れ、測定が容易なものとなる。

【0026】このMLO濃度分析では、測定対象外であるもう一つの成分MDの濃度が希薄である場合、CUBATH-Mについてのこの特性が現れず、MLO濃度の測定には利用することができなかった。そこで、測定に先立ち、MDを一定量投下して特異点が現れるMD濃度にするすることで、図10に示すように、この問題は改善される。

【0027】この方法を用いて添加剤濃度を測定し、減少した添加剤成分を補充してめっき液中の添加剤量を制御することで、絶えず安定な膜が得られる。次に、CUBATH-Mを用いてめっき処理中の稼働めっき液のMLO濃度を前述の方法により測定する。このときのMLO濃度は、例えば、 0.8 mL/L である。次に、同じく得られた分極曲線から、例えば、 $-100\text{ mV} \sim -150\text{ mV vs Ag-AgCl}$ の傾きを求め、図11に示す既知の濃度のMLO、MDが添加された基準液により測定し、 $-100\text{ mV} \sim -150\text{ mV vs Ag-AgCl}$ の傾きと上記のMLO濃度から、実験的に求めた計算式によりMD濃度を算出する。例えば、このときのMD濃度は、 2.5 mL/L である。

【0028】次に、本発明のめっき装置について説明する。図12は、本発明に係るめっき装置の一実施例を示す模式断面図である。図12において、1は、めっき液溜槽2からバイパスされるめっき液循環ラインである。図13は、このバイパスライン1の、このラインに配置された添加剤濃度測定装置を含む部分の模式拡大断面図である。このバイパスライン1にはポリテトラフルオロエチレン製(PFA)の3/4インチチューブを用いた。バイパスラインにはイン側およびアウト側にバルブ

3が設けられており、添加剤濃度測定用電極がこれらのバルブ間に配置されている。電極4が常時めっき液に曝されていることを避けるため、バイパスラインの中間の上部にエア領域5を設け、電極が上下に移動され、必要に応じてめっき液中に浸されるように構成されている。電極のメンテナンスは、上部の取り付け部を開けることで常時可能である。さらに、この取り付け部はオリング6でシールドされているため、液面7は一定である。めっき液の添加剤濃度の測定時にはバイパスラインのイン側、アウト側両方のバルブ3を閉じて、めっき液の流速の影響や、測定中の添加剤濃度の時間変化要因を極力抑える構造になっている。添加剤濃度の測定は添加剤測定システム8により行われる。システムはアノード、カソードおよび参照電極の3つの電極を用いて構成されており、電源としてポテンシオスタット9が用いられている。めっき液中の添加剤濃度を測定した後、直ちに電極4がめっき液より引き上げられ、バイパスラインのイン側およびアウト側の両方のバルブ3が開放され、めっき液がバイパスラインを循環する。めっき液中の添加剤の濃度は添加剤測定システム8により直ちに算出され、規定の添加剤濃度に対する不足分が計算され、添加剤供給システム10より不足している添加剤の所定量が稼働めっき液中に補充される。このように、めっき装置に添加剤濃度測定装置を併設して、濃度測定、供給量計算および所定量の供給を行うことにより、従来不可能であった、自動供給システムが可能となる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1および比較例1

銅の電気めっきにおける添加剤制御の例を説明する。銅の電気めっきの基本浴として、硫酸銅溶液 ($\text{Cu} : 18\text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 : 180\text{ g/L}$, $\text{Cl}^- : 60\text{ ppm}$)を用いた。光沢剤としては、チオ尿素酸の微量を硫酸水溶液に添加したものを使用した。抑止剤としては、ポリエチレングリコール(PEG)の微量を硫酸水溶液に添加したものを用いた。また、平滑剤としては、ポリメチルアミドの微量を硫酸水溶液に添加したものを用いた。図14に上記3成分の溶液をそれぞれに補充添加した時の稼働液中の各添加剤成分濃度の履歴を示す。ここでは、稼働液中の各添加剤成分濃度の測定を本発明の分極曲線を用いた手法で行い、この測定結果に従って各成分の添加量制御を行った。光沢剤、平滑剤および抑止剤の添加量は、それぞれの制御濃度範囲内で推移していることがわかる。

【0030】比較として、従来法に従い、光沢剤および抑止剤をA液として、平滑剤をB液として、A、Bの2液に添加剤を振り分けて2液組成物として用いた場合の、稼働液中の各添加剤成分濃度の履歴を図15に示す。この例では、光沢剤と抑止剤とを1液に入れている

ため、光沢剤の濃度を所定の範囲で制御しようとする
と、抑止剤の濃度が上昇してしまうことがわかる。

【0031】表1は、上記実施例1および比較例1の操
作において、めっき装置の活性炭フィルターの交換頻度
とめっき液の交換頻度とを稼働積算電流量で示したもの
である。本発明に従う実施例1の場合、比較例1の場合
に比較して、フィルター交換頻度は約1/2に減少し、
めっき液交換頻度も1/2程度に減少し、実質的なめっ
き液の寿命が2倍に向上したことがわかる。これは、実
施例1では比較的分子量の大きいPEGの添加量が少な
かったことが大きな理由であると思われる。

【0032】また、上記で得られためっき膜の物性を調

表 1

	フィルター交換頻度	めっき液交換頻度
比較例1	2500A・h	2500A・h
実施例1	6000A・h	4800A・h

【0034】以下の例においては、Cu電解めっき液の
添加剤濃度を測定した。めっき液としてEnthone
-OMI社製のCUBATH-Mを用い、添加剤として
はCUBATH-MD/MLO 70/30 SPEC
IALを用いた。

実施例2

MLO濃度の測定

(1) 測定パラメータの設定

測定パラメータを以下のように設定した。

【0035】電極：Pt

電圧スイープ速度：10mV/s

電極回転数：2500rpm

読み取りポテンシャル：0mV

(2) 基準液測定

既知の添加剤濃度の基準液を用いて、キャリブレーションカーブを求めた。

【0036】用いた基準液は、MLO濃度がそれぞれ0
mL/L、0.5mL/L、1.0mL/L、1.5m
L/L、2.0mL/L、4.0mL/Lおよび8.0
mL/Lのものである。この時、読み取りポテンシャル
位置の電流値を読み取った結果、図17に示すような電
流値の結果が得られた。

(3) 次に稼働めっき液の測定を行った。測定は(2)
の基準液測定と同様の方法によった。その結果、100
μAの電流値が得られ、これを先に基準液により導き出
したキャリブレーションカーブに当てはめると、MLO
濃度として1.5mL/Lの値が得られた。

【0037】実施例3

MD濃度の測定

$$\text{MD濃度} = (\Delta I / \Delta V - \text{係数F}) / \text{係数G} \quad \dots (式1)$$

$$\text{係数G} = -0.0316 \cdot \text{MLO濃度} + 0.1923 \quad \dots (式2)$$

$$\text{係数F} = -0.1245 \cdot \text{MLO濃度} + 0.7543 \quad \dots (式3)$$

べた結果を図6に示す。銅めっき膜の硬さ試験にはビッ
カース試験機を用いた。比較例1では稼働時間の経過に
つれて膜の硬さが増大するのに対して、実施例1では稼
働時間全体にわたり終始硬さが安定していることがわか
る。このときのめっき膜の硬さは膜中のカーボン等の不
純物により影響され、不純物が多い場合は硬度が大き
くなる。従って、比較例1ではPEG含有量の増加による
めっき膜への不純物の混入量の増加が大きく、実施例1
では稼働の間を通して液中不純物濃度の変動が小さか
ったものと考えられる。

【0033】

【表1】

次に上記稼働めっき液のMD濃度を測定した。

(1) 測定パラメータの設定

測定パラメータを以下のように設定した。

【0038】電極：Pt

電圧スイープ速度：10mV/s

電極回転数：2500rpm

読み取りポテンシャル：50mV、100mV

(2) 基準液測定

既知の添加剤濃度の基準液を用いて、キャリブレーションカーブを求めた。

【0039】用いた基準液は、MLO濃度が0mL/L
であり、MD濃度がそれぞれ1.0mL/L、2.0m
L/L、4.0mL/Lおよび8.0mL/Lであるも
の、MLO濃度が1mL/Lであり、MD濃度がそれぞ
れ1.0mL/L、2.0mL/L、4.0mL/Lお
よび8.0mL/Lであるもの、MLO濃度が2mL/
Lであり、MD濃度がそれぞれ1.0mL/L、2.0
mL/L、4.0mL/Lおよび8.0mL/Lである
もの、およびMLO濃度が4mL/Lであり、MD濃
度がそれぞれ1.0mL/L、2.0mL/L、4.0m
L/Lおよび8.0mL/Lであるものである。

【0040】この時、読み取りポテンシャル位置-50
および-100mVにおける電流値から傾きを読み取っ
た結果、図18に示すような傾きのMD、MLO濃度依
存性が得られた。また、この時、MLO濃度で決まる傾
き(係数G)および切片(係数F)の値のMLO濃度依
存性をプロットすると、図19に示すような結果が得ら
れた。

【0041】これらの結果から、

が得られ、これらの式1~3から、

$$\text{MD濃度} = (\Delta I / \Delta V + 0.1245 \cdot \text{MLO濃度} - 0.7543) / (-0.0316 \cdot \text{MLO濃度} + 0.1923)$$

のMD濃度算定式が求められる。

(3) 次に稼働めっき液の測定を行った。測定は(2)の基準液測定と同様の方法によった。その結果、 $\Delta I / \Delta V$ の値として1.54が得られた。先に基準液により導き出したMLO濃度の値1.5mL/L(実施例1)を上記算定式に代入することにより、MD濃度として6.7mL/Lの値が得られた。

【0042】前述した本発明のめっき液評価方法においては、添加剤を含むめっき液において、作用電極における電流値が特定の添加剤の濃度の変動によって変化するが、他の添加剤の濃度の変動によっては変化しない所定の電位に対する電流値を測定し、前記特定の添加剤を含むめっき液の電流-電位曲線を用いてこの電流値からめっき液中に存在する前記特定の添加剤の濃度を算出するのが好ましい。この場合、めっき液中の作用電極と参照電極との間の電位をあらかじめ設定した電位から正もしくは負の方向に制御された速度で走査して、所定の電位を通過する時点での電流値を測定し、めっき液中の添加剤濃度を算出してもよい。また、作用電極における所定の電位を含む電位領域を正方向および負方向に周期的に電位を走査し、その全電荷量を測定し、めっき液中の添加剤濃度を算出してもよい。作用電極として回転電極を用い、所定の回転速度で電流値を測定することもできる。また、めっき成膜される物質と同じ材質の電極を作用電極として用いることもできる。さらに、2種以上の添加剤を含むめっき液に対して、濃度の測定対象となる特定の添加剤とは異なる他の添加剤を予め一定量投入し、特定の添加剤の濃度を算出することもできる。

【0043】また、前述した本発明のめっき液評価方法においては、添加剤を含むめっき液において、作用電極における電流値が特定の添加剤の濃度の変動によって変化するが、他の添加剤の濃度の変動によっては変化しない所定の電位に着目し、その電位より負方向の電位における電流-電位曲線の傾きを求めることにより、めっき液中に存在する前記他の添加剤の濃度を算出するのが好ましい。この場合、特定の添加剤の濃度を予め測定しておき、この濃度と電流-電位曲線の傾きから、他の添加剤の濃度を算出してもよい。この特定の添加剤の濃度の測定は本発明に係る前述の方法により行うこともできる。あるいは、特定の添加剤の濃度の測定は滴定による濃度測定を含む方法により行われてもよく、かかる方法としてCVS法を用いることもできる。

【0044】また、本発明に係るめっき装置においては、測定された添加剤濃度から求めた不足分に相当する量の添加剤をめっき装置内のめっき液中に添加する手段を備えるのが好ましい。また、めっき装置のめっき液溜

槽またはめっき液供給ラインからバイパスするめっき液循環ラインが設けられ、CV電極がこの循環ラインに存在するめっき液中に配置されているのが好ましい。

【0045】さらに、下記の実施例により、本発明に従う半導体装置の製造について、その好ましい態様を説明する。

実施例4

まず、下層配線層上にビア層、上層配線層のSiO₂層間膜をCVDなどで堆積する。このとき、層間膜の間にはエッチング工程時に配線層溝が一定の深さで止まるようにSiNなどの高選択比の膜を形成して挿入する。このとき、上層配線層のSiO₂膜厚を1μm、ビア層の膜厚を500nmとした。配線パターンを0.2~10μm幅とし、ビア径を0.25μmとした。

【0046】次に、フォトリソグラフィとドライエッチングにより配線溝とビアを開口する(図1a)。次いで、スパッタ法によりバリアメタル、Cuシード層を堆積した(図1b)。バリアメタルをTa₂N₅とし、膜厚を30nmとした。また、Cuシード膜厚を150nmとした。次に、図12に示す噴流式めっき装置を用い、Cu電解めっきを行う。めっき液には、銅の電気めっきの基本浴として、硫酸銅溶液(Cu²⁺:18g/L、H₂SO₄:180g/L、Cl⁻:60ppm)を用いた。めっき液添加剤としては、光沢剤(ブライタナー)、抑止剤(キャリアー)、平滑剤(レベラー)の3成分がそれぞれ分離された添加剤を用いた。具体的には、光沢剤としては、チオ尿素酸の微量を硫酸水溶液に添加したものを使用した。めっき浴の抑止剤として、ポリエチレングリコール(PEG)の微量を硫酸水溶液に添加したものをを用いた。また、平滑剤としては、ポリメチルアミドの微量を硫酸水溶液に添加したものをを用いた。

【0047】めっき成膜を行う前に、図13に示す添加剤測定システムを用い、次のようにして、添加剤濃度を測定した。まず、実施例2に従い、レベラー濃度の測定を行った。測定パラメータを以下のように設定した。

電極: Pt、

電圧スイープ速度: 10mV/s、

電極回転数: 2500rpm、

読み取りポテンシャル: 0mV

既知の添加剤濃度の基準液を用いて、キャリブレーションカーブを求めた。

【0048】次に、稼働めっき液の測定を行った。測定は上記の基準液測定と同様にして行った。その結果、260μAの電流値が得られ、これを先に基準液により導き出したキャリブレーションカーブに当てはめると、レベラー濃度として0.3mL/Lの値が得られた。次に、実施例3に従い、ブライタナー濃度の測定を行った。

【0049】測定パラメータを以下のように設定した。

電極: Pt、

電圧スweep速度: 10mV/s、

電極回転数: 2500rpm、

読み取りポテンシャル: 50mV, 100mV

既知の添加剤濃度の基準液を用いて求めたキャリブレーションカーブから、ブライトナー濃度として0.8mL/Lの値が得られた。

【0050】次に、キャリアー濃度を求めた。キャリアー濃度の測定には、希釈滴定法(DT)を用いる。希釈滴定は、光沢剤の妨害を受けずにキャリアーの分析を行うのに有効な手法である。DT3法は、標準添加された標準液によるエンドポイント(例えばAR/AR0=0.6)に要した添加量に対する、稼働液の添加量からキャリアー濃度を算出する方法である。ところが、DT

	測定値	規定値	差分	添加量
ブライトナー	0.8mL/L	3.0mL/L	2.2mL/L	440mL
キャリアー	15.0mL/L	20.0mL/L	5.0mL/L	1000mL
レベラー	0.3mL/L	1.0mL/L	0.7mL/L	140mL

であるため、それぞれの添加剤の濃度に応じて不足分の補給がなされる。添加剤濃度測定は指定時間毎に行うことが可能である。なお、このとき、各添加剤成分の補充添加は、その濃度が規定濃度よりも20%低下した時に行われるのが好ましい。これは、この程度の濃度低下までは埋め込み不良等の問題を生じることがなく、またこの程度の濃度低下で補充添加を行うようにすれば補充添加の頻度もそれ程大きくならないからである。このように、光沢剤、平滑剤および抑止剤の3成分を3液に分離して供給すれば、これらの3成分が常に所定の添加比率に制御された稼働液によりめっき成膜を行うことができる。そして、その結果、必要な添加成分だけをその都度補充添加することができるため、不必要な添加成分の添加を避けることができる。そして、これによって、めっき浴中の不純物濃度が低レベルで維持されることになり、細溝の埋め込み特性においては長期間にわたり信頼性を維持することが可能となる。添加剤減少率はそれぞれの添加剤で異なるため、プロセスで規定された添加剤濃度範囲を外れない頻度で補充を行えばよい。

【0052】次に、めっき処理を行った。電解めっき条件を、電流3ADCで1.0μm圧として成膜した(図1c)。その後、さらに、CMPによりCuとバリアメタルを除去した(図1d)。これにより、デュアルダマシンの1層分のプロセスが終了する。

付記

本発明の具体的な態様を示せば次のとおりである。

【0053】付記1. 電気めっきを行う途中に、めっき液中に含まれる光沢剤、平滑剤、抑止剤の3種の薬剤の各々の濃度を測定し、該光沢剤、該平滑剤、該抑止剤のうちいずれかが基準値を下回る濃度に達した際、当該基準値を下回った薬剤に対してめっき液中に成分を補充すると同時に他の薬剤に対しては成分の補充を行わない工程を含む電気めっき方法。

3法で得られた濃度は、キャリアーとレベラーが混在するトータルサプレッサー濃度であるため、DT3濃度から前の測定で得られたレベラー濃度を差分したものがキャリアー濃度として算出される。このときのキャリアー濃度は15mL/Lであった。

【0051】添加剤測定は、図13示すシステムにより適時自動で行われる。本実施例ではキャリブレーションカーブ測定を逐次行っているが、得られたキャリブレーションカーブは電極状態が変化しないかぎり、半永久的に有効であるため、次回測定で行う必要はない。次に、添加剤の補給を行う。上記測定システムで得られた値をもとに、規定値に満たない添加剤をCPUを介して自動的に補給することが可能である。具体的には、

【0054】付記2. めっき液が銅の電気めっき液である、付記1の方法。

付記3. 光沢剤が硫黄含有有機化合物である、付記2の方法。

付記4. 抑止剤がポリエチレングリコールである、付記2の方法。

付記5. ポリエチレングリコールの分子量が1000～5000である、付記2の方法。

【0055】付記6. 平滑剤がアミン系有機化合物である、付記2の方法。

付記7. 添加剤の各成分の添加が、その濃度が規定濃度より20%低下した時に行われる、付記1～6のいずれかの方法。

付記8. 半導体装置のためのLSI配線が行われる、付記1～7のいずれかの方法。

【0056】付記9. 半導体装置のためのプリント配線が行われる、付記1～7のいずれかの方法。

付記10. 添加剤を含むめっき液の電流-電位曲線を用いてめっき液中に含まれる添加剤の濃度を算出することを含む、めっき液評価方法。

付記11. 添加剤を含むめっき液において、作用電極における電流値が特定の添加剤の濃度の変動によって変化するが、他の添加剤の濃度の変動によっては変化しない所定の電位に対する電流値を測定し、前記特定の添加剤を含むめっき液の電流-電位曲線を用いてこの電流値からめっき液中に存在する前記特定の添加剤の濃度を算出することを含む、付記10のめっき液評価方法。

【0057】付記12. めっき液中の作用電極と参照電極との間の電位をあらかじめ設定した電位から正もしくは負の方向に制御された速度で走査して、所定の電位を通過する時点での電流値を測定し、めっき液中の添加剤濃度を算出する、付記11のめっき液評価方法。

付記13. 作用電極における所定の電位を含む電位領域

を正方向および負方向に周期的に電位を走査し、その全電荷量を測定し、めっき液中の添加剤濃度を算出する、付記11または12のめっき液評価方法。

【0058】付記14. 作用電極として回転電極を用い、所定の回転速度で電流値を測定する、付記11～13のいずれかのめっき液評価方法。

付記15. めっき成膜される物質と同じ材質の電極を作用電極として用いる、請求項11～14のいずれかのめっき液評価方法。

付記16. 2種以上の添加剤を含むめっき液に対して、濃度の測定対象となる特定の添加剤とは異なる他の添加剤を予め一定量投入し、特定の添加剤の濃度を算出する、付記11～15のいずれかのめっき液評価方法。

【0059】付記17. めっき成膜される物質がCuである、付記11～16のいずれかのめっき液評価方法。
付記18. 添加剤を含むめっき液において、作用電極における電流値が特定の添加剤の濃度の変動によって変化するが、他の添加剤の濃度の変動によっては変化しない所定の電位に着目し、その電位より大きい電位における電流-電位曲線の傾きを求めることにより、めっき液中に存在する前記他の添加剤の濃度を算出することを含む、付記10のめっき液評価方法。

【0060】付記19. 特定の添加剤の濃度を予め測定しておき、この濃度と電流-電位曲線の傾きから、他の添加剤の濃度を算出する、付記18のめっき液評価方法。

付記20. 特定の添加剤の濃度の測定が付記11の方法により行われる、付記18のめっき液評価方法。

付記21. めっき成膜される物質がCuである、付記18～20のいずれかのめっき液評価方法。

【0061】付記22. めっき装置において、めっき液の電流-電位曲線を得るためのCV電極をめっき装置内に存在するめっき液中に配置し、これによりめっき装置内に存在するめっき液中の添加剤の濃度を測定可能にしたことを特徴とするめっき装置。

付記23. めっき装置のめっき液溜槽またはめっき液供給ラインからバイパスするめっき液循環ラインが設けられ、CV電極がこの循環ラインに存在するめっき液中に配置されている、付記22のめっき装置。

【0062】付記24. 測定された添加剤濃度から求めた不足分に相当する量の添加剤をめっき装置内のめっき液中に添加する手段を備える、付記22のめっき装置。
付記25. 循環ラインを添加剤の濃度の測定時には一次的に閉鎖し、測定後に開放することのできるバルブが設けられている、付記23のめっき装置。

付記26. めっき成膜される物質がCuである、付記22～25のいずれかのめっき装置。

【0063】付記27. 付記1～9のいずれかの電気めっき方法により電気めっきを行うことを含む半導体装置の製造方法。

付記28. 付記10～21のいずれかのめっき液評価方法によりめっき液の評価を行うことを含む半導体装置の製造方法。

付記29. 付記27または28の半導体装置の製造方法により得られる半導体装置。

【0064】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、めっき液やめっき装置の活性炭フィルターを交換することなく、長期間にわたって、安定して、優れた品質のめっき膜を得ることができる。また、煩雑な測定手法を用いることなく、めっき液中に存在する所望の添加剤成分の濃度を測定し、評価することが可能となる。従って、稼働中のめっき液中の添加剤濃度を正確に制御できるので、めっき処理を効率化し、めっき膜の埋め込み性や膜質、均一性を安定に保つことができ、めっき処理のスループットを向上させ、労力を低減させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】銅の電解めっき液中における光沢剤、平滑剤および抑止剤の減少過程を示すグラフ。

【図2】光沢剤および抑止剤を第1液とし、平滑剤を第2液として分離して補充添加したときの、銅の電解めっき液中における光沢剤、平滑剤および抑止剤の含有量の履歴を示すグラフ。

【図3】光沢剤、平滑剤および抑止剤をそれぞれに分離し、3液として補充添加したときの、銅の電解めっき液中における光沢剤、平滑剤および抑止剤の含有量の履歴を示すグラフ。

【図4】CUBATH-Mの電気化学特性を示す分極曲線。

【図5】作用電極としてそれぞれPtおよびCuからなる電極を用いたときの、CUBATH-Mの電気化学特性を示す分極曲線。

【図6】CUBATH-Mにおける添加剤濃度の変動により分極曲線に現れる電気化学特性の変化とその変化の特異点を示す図。

【図7】CUBATH-Mにおける添加剤濃度の測定の原理を説明する図。

【図8】CUBATH-Mにおける添加剤濃度の変動により分極曲線に現れる電気化学特性の変化の特異点周辺を電位走査することによる添加剤濃度の測定の原理を説明する図。

【図9】作用電極として回転電極の使用したときのCUBATH-Mの分極曲線に現れる電気化学特性の変化を説明する図。

【図10】MD濃度が低い場合のCUBATH-M中の添加剤濃度の測定方法を説明する図。

【図11】CUBATH-M中の添加剤濃度を変動させて得られた分極曲線の所定電位領域における傾きを示す図。

【図12】本発明のめっき装置の一実施例を示す模式断面図。

【図13】図12のバイパスラインの添加剤濃度測定装置を含む部分の模式拡大断面図。

【図14】実施例1における稼働液中の光沢剤、平滑剤および抑止剤の各成分濃度の履歴を示すグラフ。

【図15】比較例1における稼働液中の光沢剤、平滑剤および抑止剤の各成分濃度の履歴を示すグラフ。

【図16】実施例1および比較例1で得られためっき膜の稼働時間の経過に伴う硬さの変化を示すグラフ。

【図17】実施例2で得られた添加剤濃度に対する電流値を示す図。

【図18】実施例3で得られた添加剤濃度に対する分極曲線の傾きの変動を示す図。

【図19】図18における傾きおよび切片の値のMLO

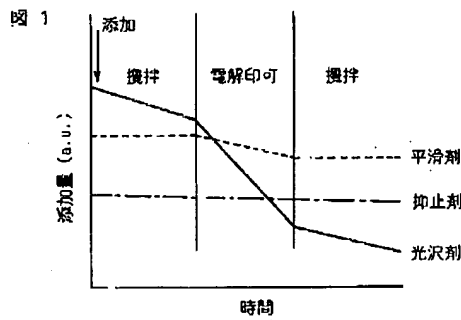
濃度依存性を示す図。

【図20】本発明の半導体装置の製造方法を説明する模式断面図。

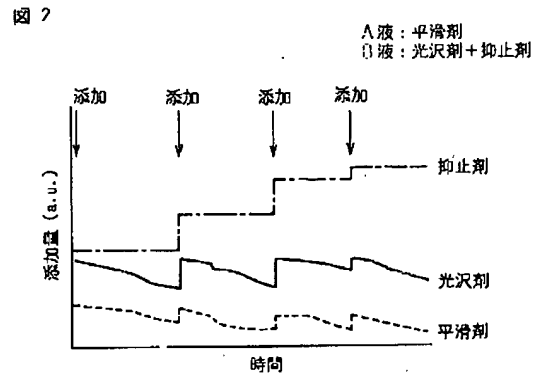
【符号の説明】

- 1…めっき液循環ライン
- 2…めっき液溜槽
- 3…バルブ
- 4…電極
- 5…エア領域
- 6…Oリング
- 7…液面
- 8…添加剤測定システム
- 9…ポテンシostat
- 10…添加剤供給システム

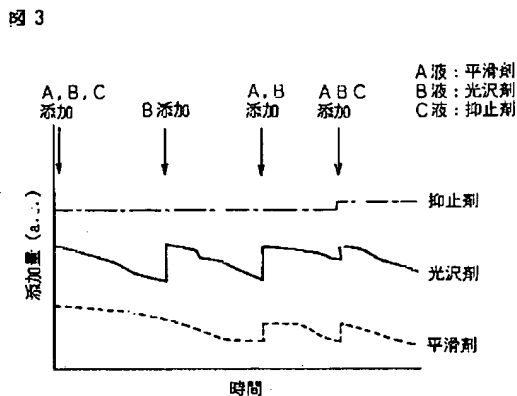
【図1】



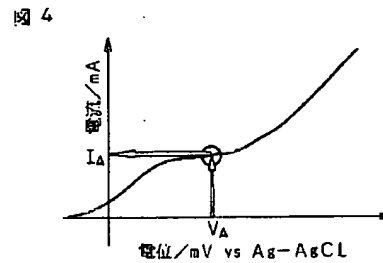
【図2】



【図3】

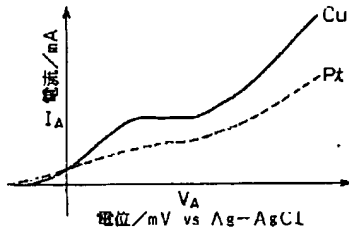


【図4】



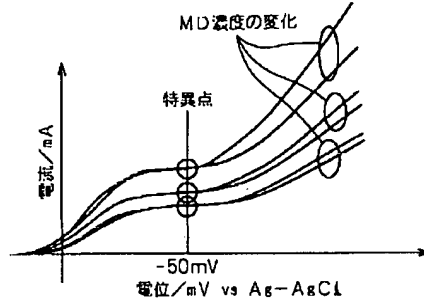
【図5】

図 5

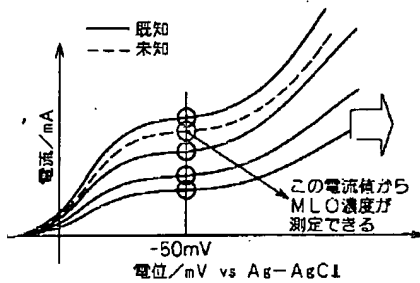


【図6】

図 6

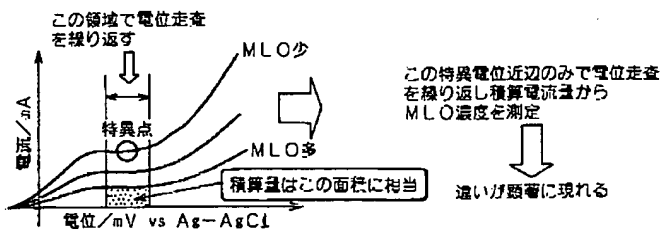


【図7】



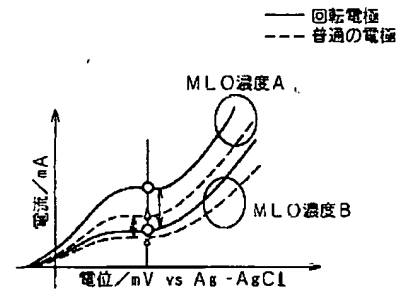
既知のMLO濃度での電流値と
MLO濃度の関係式
↓
MLO濃度算出

【図8】



【図9】

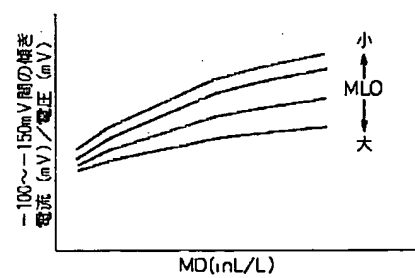
図 9



【図11】

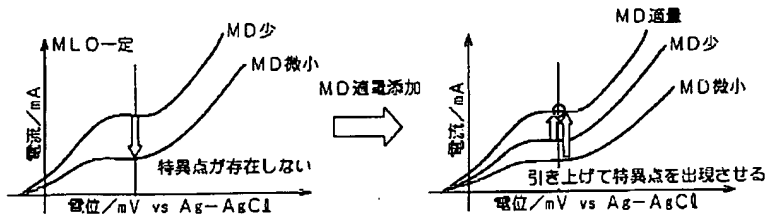
図 8

図 11



【図10】

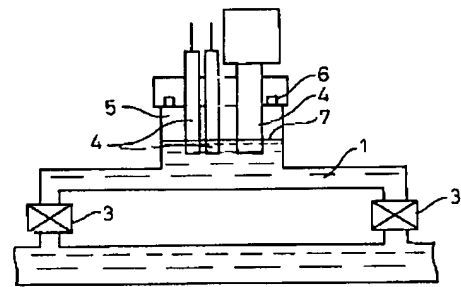
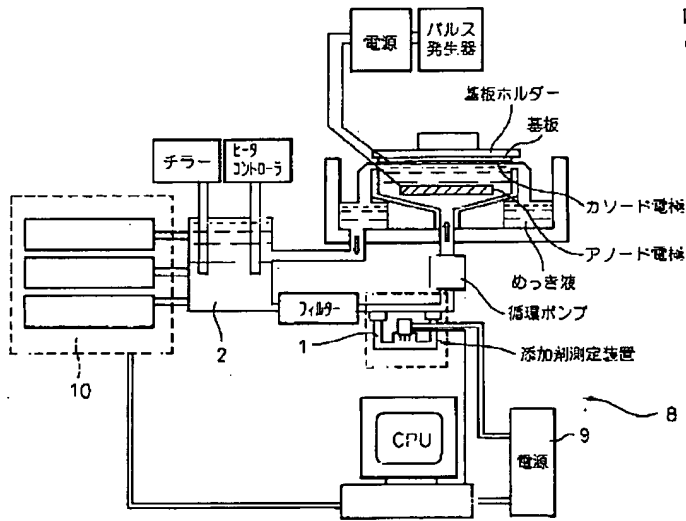
図10



【図12】

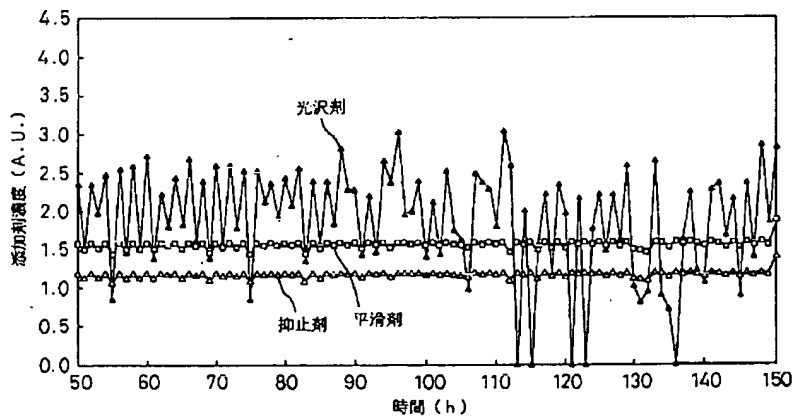
【図13】

図12 図13

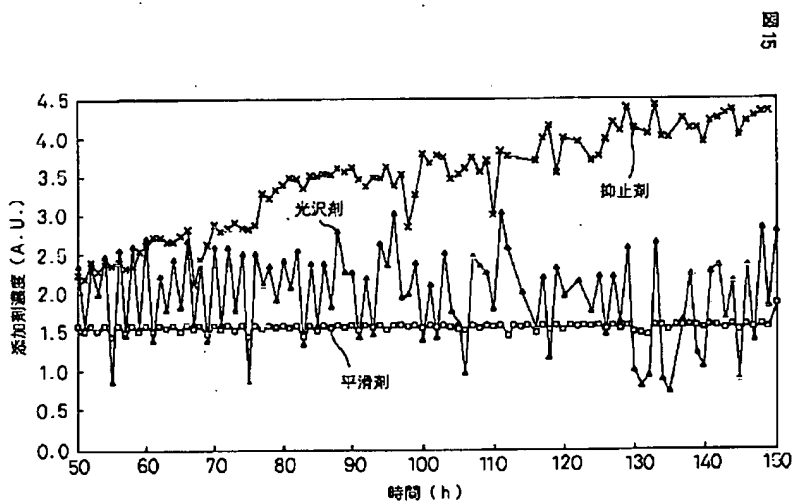


【図14】

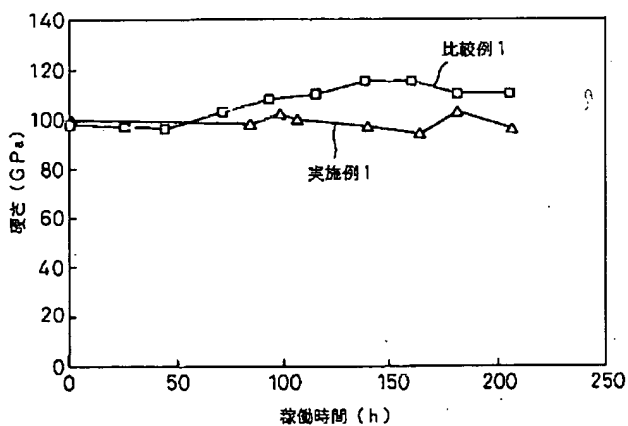
図14



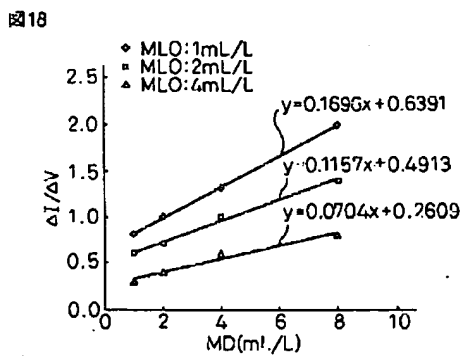
【図15】



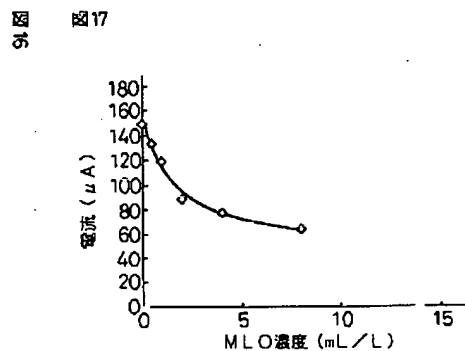
【図16】



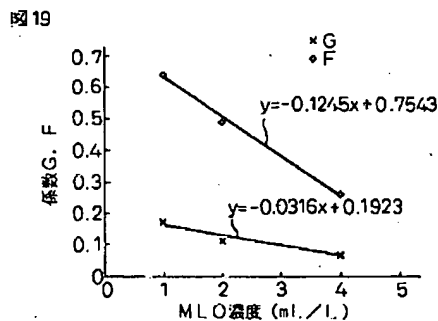
【図18】



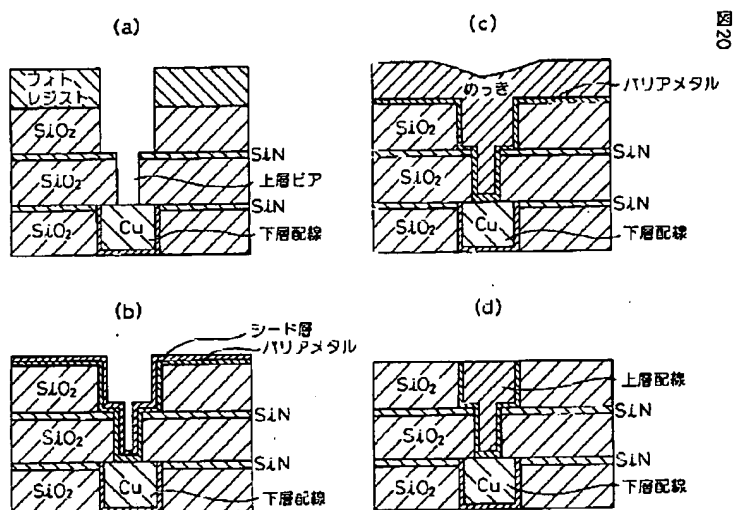
【図17】



【図19】



【図20】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

H 0 1 L 21/288

H 0 1 L 21/288

E

21/3205

H 0 5 K 3/18

N

H 0 5 K 3/18

H 0 1 L 21/88

M

(72)発明者 清水 紀嘉

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号 富士通株式会社内

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox